

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.11.2004

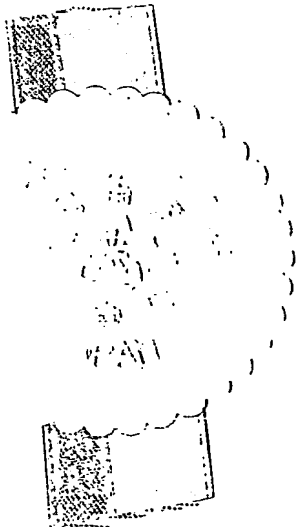
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 5 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 5 0 5 4 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 5 0 5 4 5]

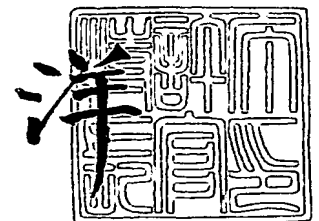
出 願 人 積 水 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 4 3 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00667
【提出日】 平成16年 5月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 中村 雅則
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 森 伸浩
【特許出願人】
 【識別番号】 000002174
 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
 【代表者】 大久保 尚武
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-392912
 【出願日】 平成15年11月21日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005083
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

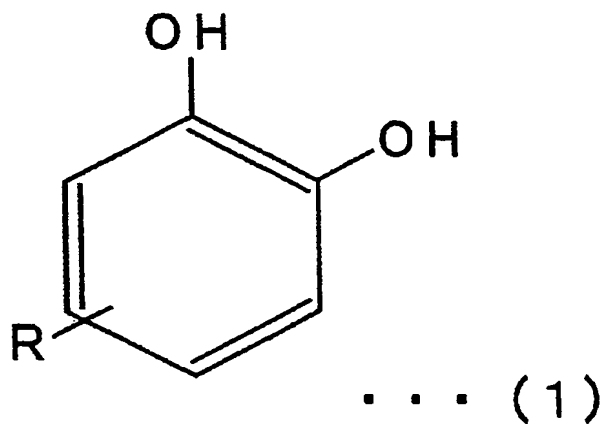
【請求項 1】

水酸基を 2 個以上含むベンゼン核を有し、重量平均分子量が 1000～20000 の範囲にあるノボラック樹脂を構成成分として含むことを特徴とするポジ型フォトレジスト。

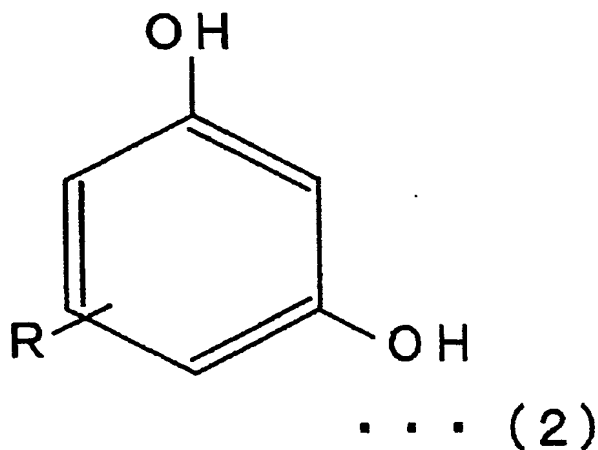
【請求項 2】

前記水酸基を 2 個以上含むベンゼン環の構造式が、下記の式 (1)～(6) で表されるいずれかの構造であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト。

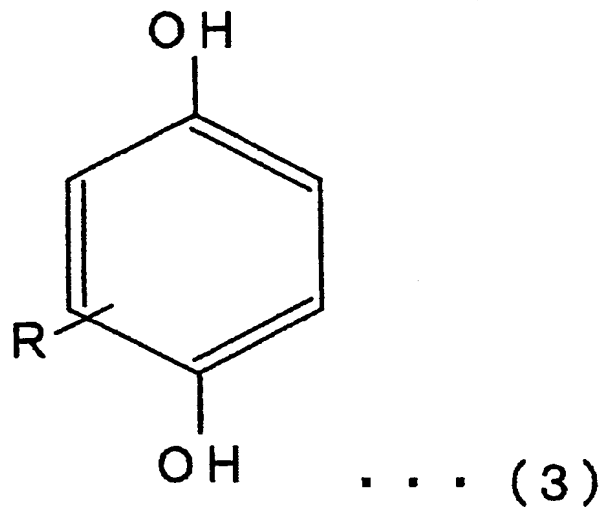
【化 1】



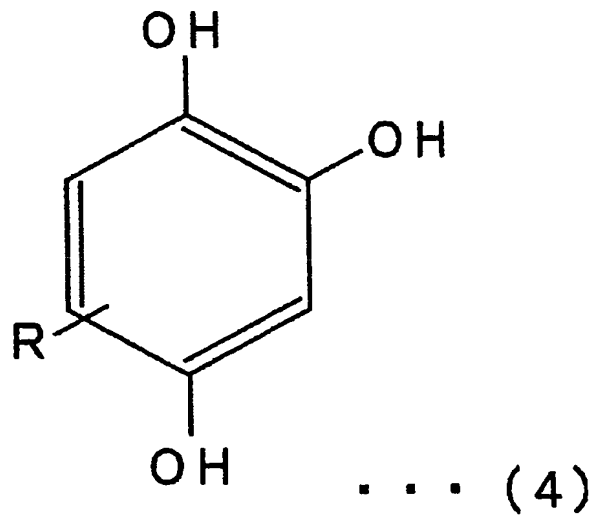
【化 2】



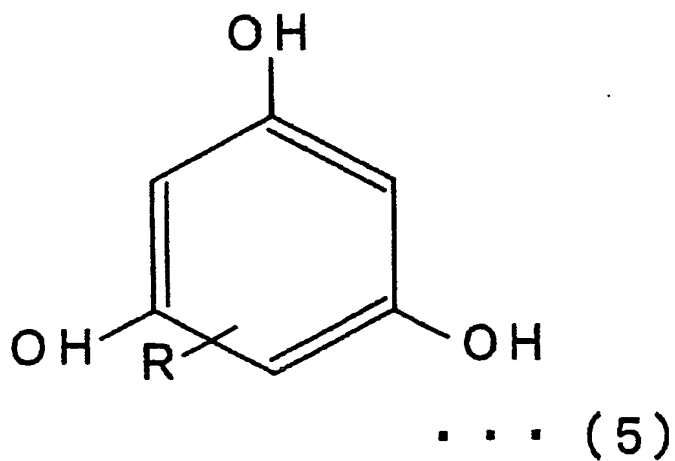
【化 3】



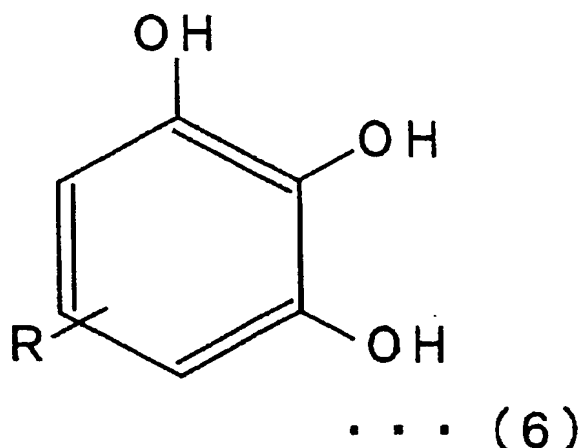
【化 4】



【化 5】



【化6】



なお、式(1)～(6)において、Rは水素または炭素数が6以下の低級アルキル基。

【請求項3】

前記ノボラック樹脂100重量部に対し、陰イオン界面活性剤を1～20重量部の範囲で含む、請求項1または2に記載のポジ型フォトレジスト。

【請求項4】

前記ノボラック樹脂が、ノボラック樹脂100重量部に対し、感光性化合物を5～50重量部を反応させてなる感光性ノボラック樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト。

【請求項5】

前記ノボラック樹脂が、ノボラック樹脂100重量部に対し、感光性化合物を10～60重量部反応させてなる感光性ノボラック樹脂と、該感光性ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂を含み、ノボラック樹脂全体を100重量部とした場合、前記感光性化合物に相当する量が5～50重量部の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト。

【請求項6】

前記感光性化合物が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルハライドであり、該1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルハライドが前記ノボラック樹脂に対してエステル化反応されている、請求項4または5に記載のポジ型フォトレジスト。

【請求項7】

前記ノボラック樹脂100重量部に対し、コロイダルシリカを50～300重量部の割合で含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト。

【請求項8】

前記ノボラック樹脂100重量部に対し、感光性化合物を5～50重量部及び粘度調整剤を100～700重量部含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジスト。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載のポジ型フォトレジストを用い、基板の表面にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に露光し、現像する工程と、現像されたレジストパターンを用いて回路を形成する工程と、レジスト膜を除去する工程とを有することを特徴とするレジストパターンによる回路が形成された構造体の製造方法。

【請求項10】

レジスト膜を除去する工程において、オゾン水を用いてレジスト膜を除去することを特徴とする、請求項9に記載のレジストパターンによる回路が形成された構造体の製造方法

。
【請求項 1 1】

前記レジスト膜に露光し、現像する工程において、現像が、アルカリ物質含有率が 0.3 重量%以下であるアルカリ水溶液を現像液として行われる、請求項 1 0 に記載のレジストパターンによる回路が形成された構造体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポジ型フォトレジスト及び構造体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、半導体やLCDなどの製造に用いられるポジ型フォトレジストに関し、より詳細には、ノボラック樹脂を含むポジ型フォトレジスト及び該ポジ型フォトレジストを用いた構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体やLCDの製造に際し、フォトレジストを用いたフォトリソグラフィ法が多用されている。ところで、フォトレジストの剥離を、オゾン水を用いて行なうことができれば、剥離プロセスを単純化することができ、かつ環境に対する負担を軽減することができる。

【0003】

オゾン水によりフォトレジストを容易に剥離することを可能とするには、フォトレジストに用いられている樹脂が親水性であることが求められる。しかしながら、レジスト用樹脂が、親水性を有していたとしても、現像工程において膨潤する場合には、解像度が低くならざるを得ない。そこで、初期状態では親水性を有しないが、何らかの処理を施すことにより親水性となるような官能基を有する樹脂が望ましいと考えられる。

【0004】

しかしながら、従来、オゾン水を用いて剥離され得るフォトレジスト用樹脂については特に考えられていなかった。

【0005】

他方、オゾン水による剥離を目的としたものではないが、フォトレジスト用樹脂の親水性基を他の官能基でキャッピングしたものが知られている。例えば、下記の特許文献1に記載のポジ型化学増幅系感光性樹脂では、ノボラック樹脂において、ベンゼン環に結合されている水酸基をアセタール基などでキャッピングした構造が開示されている。しかしながらアセタール基などによるキャッピングは、オゾン水による処理でははずれない。従って、特許文献1に記載のノボラック樹脂は、オゾン水により剥離する用途に用いるには不适当であった。すなわち、特許文献1に記載のノボラック樹脂では、まず光照射により酸を発生させ、発生した酸によりキャッピングを外し、親水性を発現させねばならなかった。また、特許文献1に記載のノボラック樹脂は、水酸基が2個以上結合されたベンゼン環を有するものではなかった。

【0006】

分子鎖中に水酸基を2個以上含むベンゼン核を有するノボラック樹脂の例は極めて少なかった。これは、このようなノボラック樹脂を重合により得ることが非常に困難であったことによる。また、このようなノボラック樹脂をポジ型フォトレジストとして用いた場合、親水性が高くなり過ぎ、好ましくないという問題もあった。

【0007】

よって、通常、ポジ型フォトレジストに用いられるノボラック樹脂は、特許文献1に記載のように、水酸基を1個含むフェノール、クレゾール、またはキシレノールなどの原料を用いて得られたノボラック樹脂であった。このようなノボラック樹脂では、弱アルカリ水に溶解が難しいため、現像に際し、例えば2.38重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液のような強アルカリ水を用いなければならなかった。そのため、薬剤および廃液処理のコストが高くつかざるを得なかった。

【0008】

また、前述したように、オゾン水による分解性が十分でないため、有機溶剤、酸またはアルカリなどの環境に好ましくない洗浄剤を用いなければならなかった。

【0009】

さらに、従来、ポジ型フォトレジストでは、現像後にフォトレジストの溶け残り物であ

るスカムが生じ難いことが強く求められていたが、他の性能を確保してこの要求を満たすことは困難であった。

【特許文献1】特開 2001-183838 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、耐熱性、感度及び解像度に優れ、弱アルカリ水溶液で現像することができ、さらにオゾン水に対する分解性に優れ、現像の際にレジストの溶解残り物であるスカムが生じ難いポジ型フォトリソレジスト、並びに該ポジ型フォトリソレジストを用いてレジストパターンが構成された構造体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

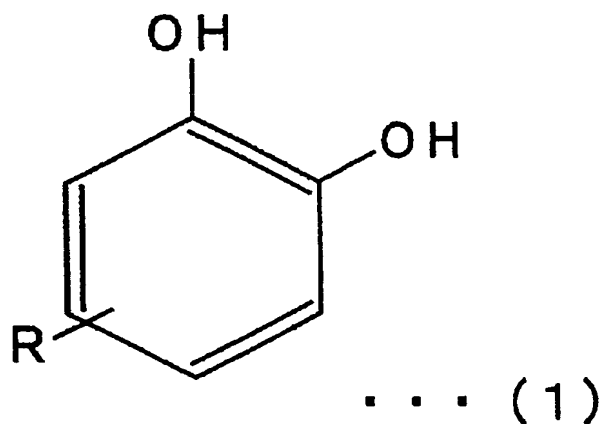
本発明に係るポジ型フォトリソレジストは、水酸基を2個以上含むベンゼン核を有し、重量平均分子量が1000～20000の範囲にあるノボラック樹脂を構成成分として含むことを特徴とする。

【0012】

本発明に係るポジ型フォトリソレジストで用いられるノボラック樹脂の水酸基を2個以上含むベンゼン環の構造式は、好ましくは、下記の式(1)～(6)で表されるいずれかの構造である。

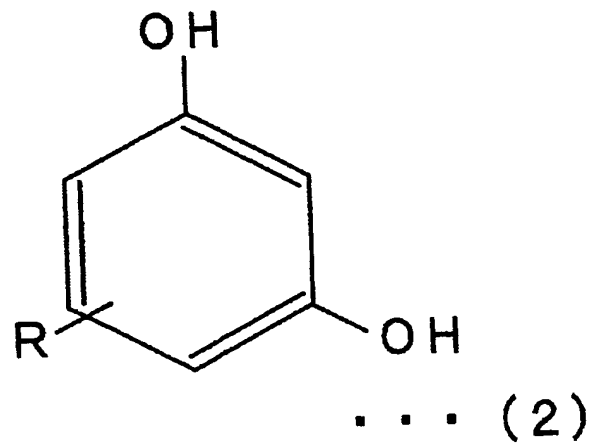
【0013】

【化1】

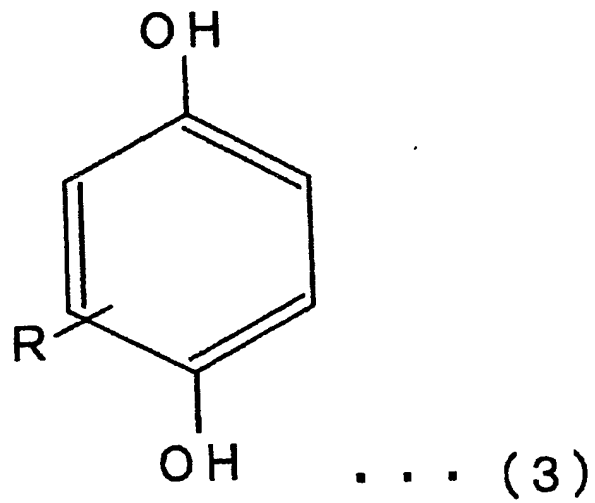


【0014】

【化 2】

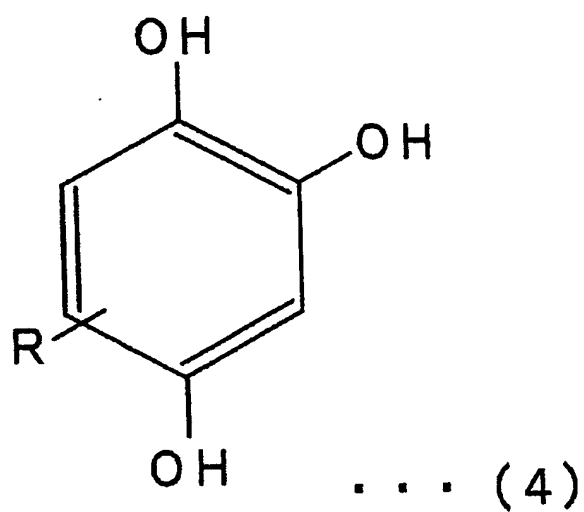


【0015】
【化 3】

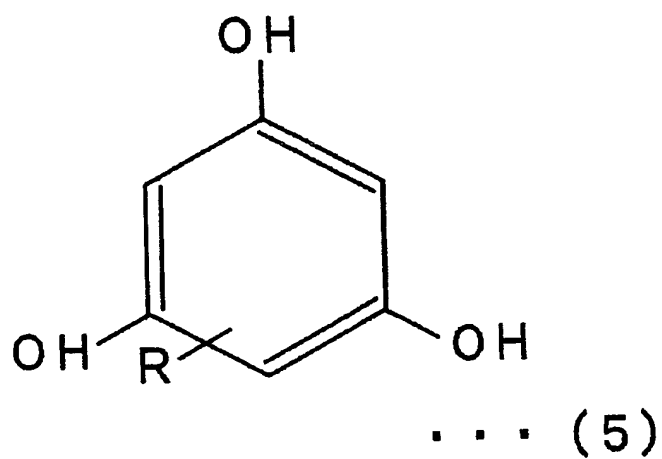


【0016】

【化4】

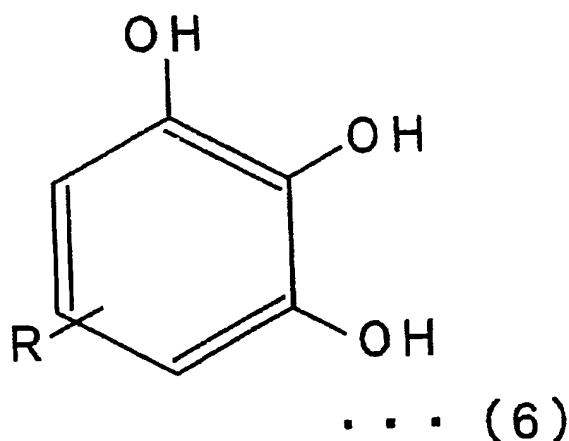


【0017】
【化5】



【0018】

【化6】



【0019】

なお、上記式 (1) ~ (6) において、R は水素または炭素数が 6 以下の低級アルキル基である。

【0020】

本発明に係るポジ型フォトレジストでは、好ましくは、ノボラック樹脂 100 重量部に対し、陰イオン界面活性剤が 1 ~ 20 重量部の範囲で配合される。

【0021】

本発明に係るポジ型フォトレジストでは、好ましくは、上記ノボラック樹脂は、前記ノボラック樹脂 100 重量部に対し、感光性化合物を 5 ~ 50 重量部反応させてなる感光性ノボラック樹脂である。

【0022】

また、本発明に係るポジ型フォトレジストでは、上記ノボラック樹脂が、上記感光性ノボラック樹脂と、感光性ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂とを含んでいてもよく、その場合、上記感光性ノボラック樹脂と感光性ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂の合計を 100 重量部としたとき、感光性化合物に相当する量が 5 ~ 50 重量部の範囲とされる。

【0023】

本発明に係るポジ型フォトレジストのある特定の局面では、前記ノボラック樹脂が、ノボラック樹脂 100 重量部に対し、感光性化合物を 10 ~ 60 重量部反応させてなる感光性ノボラック樹脂と、該感光性ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂を含み、ノボラック樹脂全体を 100 重量部とした場合、前記感光性化合物に相当する量が 5 ~ 50 重量部の範囲とされている。

【0024】

本発明に係るポジ型フォトレジストでは、好ましくは、上記ノボラック樹脂 100 重量部に対し、コロイダルシリカが 50 ~ 300 重量部の割合で配合される。

【0025】

また、本発明に係るポジ型フォトレジストでは、上記ノボラック樹脂 100 重量部に対し、感光性化合物 5 ~ 50 重量部及び粘度調整剤 100 ~ 700 重量部が配合される。

【0026】

本発明に係る構造体の製造方法は、レジストパターンによる回路が形成されたものであって、本発明に従って構成されたポジ型フォトレジストを用い、基板表面にレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に露光し、現像する工程と、現像されたレジストパターンを用いて回路を形成する工程と、レジスト膜を除去する工程とを有することを特徴とする。

【0027】

本発明に係る構造体の製造方法では、好ましくは、レジスト膜を除去する工程において、オゾン水を用いてレジスト膜が除去される。

【0028】

本発明に係る構造体の製造方法の他の特定の局面では、レジスト膜に露光し、現像する工程において、アルカリ物質含有率が0.3重量%以下であるアルカリ水溶液を現像液として用いて現像が行われる。

【発明の効果】

【0029】

本発明に係るポジ型フォトリソグレイでは、重量平均分子量が1000～20000の範囲にあり、かつ2個以上の水酸基が結合されているベンゼン環を含むノボラック樹脂を成分として含む。すなわち、このノボラック樹脂は、水酸基が2個以上結合したベンゼン環を含むため、オゾン水により酸化され易い。従って、オゾン水による処理により、容易にポジ型フォトリソグレイを剥離することができる。

【0030】

すなわち、オゾン水によりノボラック樹脂の分解を促進するには、オゾンで酸化されやすいフェノール環の構造を有することが必要である。一般に、フェノール環の酸化は、まず第1段階としてフェノール環に水酸基が付加し、水酸基の数が2個となる段階があると考えられている。さらに、第2の段階でさらにオゾンにより酸化されると、カルボキシル基を2個生じつつ、フェノール環が開環すると考えられる。このようなフェノール環の酸化過程を考慮すると、当初から水酸基を2個以上含むベンゼン環を有するノボラック樹脂では、上述した第1段階を省略することができるため、オゾンによる酸化が速やかに進行すると考えられる。

【0031】

従って、本発明に係るオゾン分解性ノボラック樹脂では、上記のようにオゾン水による処理により、容易に剥離し得るため、剥離工程を単純化することができるとともに、環境負担を軽減することができる。

【0032】

他方、ノボラック樹脂において、ベンゼン環に結合している水酸基の数が多くなると、親水性が高まることとなる。例えば、フェノールは中性の水には溶け難いが、水酸基が1つ増えたカテコールは、親水性が非常に高くなり、水に溶けやすくなる。従って、このようなベンゼン環に水酸基が2個以上結合されている構造を有するノボラック樹脂が水に膨潤し易い。従って、本発明に係るポジ型フォトリソグレイでは、水に膨潤し易いため、弱アルカリ水を用いて現像することができる。よって、本発明によれば、オゾン水を用いてレジストを剥離することができ、さらに弱アルカリ水を用いて現像することができ、従って現像液のコストダウン及び廃液処理の簡便化を図ることができるポジ型フォトリソグレイを提供することができる。

【0033】

なお、ベンゼン環に水酸基が2個以上結合されている構造を有するノボラック樹脂は水に膨潤し易いため、該ノボラック樹脂を用いてフォトリソグレイを構成した場合、解像性が劣化するおそれがあるとも考えられる。しかしながら、例えば、一般的な感光性化合物であるナフトキノンジアジドなどによる架橋を行うことにより、上記ノボラック樹脂の水に対する膨潤性を抑制し、それによって解像度の劣化を抑制することができる。すなわち、弱アルカリ水による現像を可能としつつ解像度の劣化を抑制することができる。

【0034】

また、比較的親水性が高い本発明に係るポジ型フォトリソグレイでは、現像の際、レジストの溶け残りであるスカムをほとんど生じない。

【0035】

本発明に係るポジ型フォトリソグレイでは、水酸基が2個以上結合されているベンゼン核の構造が式(1)～(6)である場合には、本発明に従って、オゾン水により分解でき、

さらに弱アルカリ水により現像することができる本発明のポジ型フォトレジストを容易に提供することができる。

【0036】

上記ノボラック樹脂100重量部に対し、陰イオン界面活性剤が1～20重量部の範囲で配合されている場合には、オゾン水を用いて、フォトレジストを容易に剥離することができる。

【0037】

また、本発明において、上記ノボラック樹脂が、ノボラック樹脂100重量部に対し、感光性化合物を5～50重量部反応させてなる感光性ノボラック樹脂である場合には、十分な感光性が付与され、架橋効率が高められる。

【0038】

上記感光性ノボラック樹脂と、感光性ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂とを含む場合には、ノボラック樹脂の合計100重量部に対し、感光性化合物が5～50重量部の範囲で用いられている場合には、同様に、十分な感光性が付与され、架橋効率を高めることができる。

【0039】

ノボラック樹脂が、ノボラック樹脂100重量部に対し、感光性化合物を10～60重量部反応させてなる感光性ノボラック樹脂と、感光性ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂とを含み、ノボラック樹脂全体を100重量部としたとき、感光性化合物に相当する量が5～50重量部の範囲とされている場合には、同様に、十分な感光性が付与され、架橋効率を高めることができる。

【0040】

本発明に係るポジ型フォトレジストにおいて、上記ノボラック樹脂100重量部に対し、コロイダルシリカが50～300重量部の割合で配合されている場合には、フォトレジストの耐ドライエッチング性及び耐熱変形性を効果的に高めることができる。

【0041】

オゾン水を用いて容易に剥離することが可能となり、レジストパターンにより回路などを高精度に形成することが可能となる。

【0042】

ノボラック樹脂100重量部に対し、粘度調整剤を100～700重量部含む場合には、より一層均一なレジスト樹脂組成物膜を形成することが可能となる。
本発明に係るレジストパターンにより回路が形成された構造体の製造方法では、本発明に従って構成されたポジ型フォトレジストを用い、レジスト膜の形成、現像、レジストパターンを用いた回路の形成及びレジスト膜の除去の各工程が行われる。従って、安価な弱アルカリ水を用いて現像することができ、さらにオゾン水を用いて容易に剥離することができる。従って、レジストパターンにより回路が形成された構造体を製造するに際し、コスト及び環境負担を効果的に軽減することが可能となる。

【0043】

特に、アルカリ物質含有率が0.3重量%以下のアルカリ水溶液を現像液として用いた場合には、より一層コストを低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0044】**

以下、本発明の実施形態及び実施例を説明することにより本発明を明らかにする。

【0045】

本発明に係るポジ型フォトレジストは、上記特定のノボラック樹脂を含むことを特徴とする。

【0046】

上記ノボラック樹脂は、重量平均分子量1000～20000の範囲であり、2個以上の水酸基が結合されているベンゼン核を含むことを特徴とするものである。

【0047】

上記ノボラック樹脂は、水酸基を2個以上含むフェノール類と、アルデヒド類と、酸触媒と混合し、加熱により付加重縮合することにより得ることができる。

【0048】

このような水酸基を2個以上含むフェノール類としては、ピロカテコール、レゾシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、またはフィログリシノールなどを用いることができる。

【0049】

また、本発明に係るノボラック樹脂を得るにあたっては、水酸基を2個以上含むフェノール類以外に、他のフェノール類を併用してもよい。併用される他のフェノール類としては、メタクレゾール、パラクレゾール、キシレノール、フェノール、トリメチルフェノールなどが挙げられる。上記キシレノールとしては、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、あるいは3, 5-キシレノールなどを使用することができる。上記併用されるフェノールは、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

【0050】

上記ノボラック樹脂を得るのに用いられるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、バニリン、プロピルアルデヒド、またはサリチルアルデヒドなどを挙げることができる。

【0051】

また、本発明のノボラック樹脂を得るに当たっては、上記アルデヒド化合物を原料に用いず、代わりにフェノール類のヒドロキシメチル体を用いてもよい。このようなフェノール類のヒドロキシメチル体の例としては、2, 6-ヒドロキシメチル-4-メチルフェノール、4, 6-ジヒドロキシメチル-2-メチルフェノールなどを挙げることができる。

【0052】

本発明に係るノボラック樹脂は、上述した原料を、酸触媒とともに混合し、加熱し、付加縮合重合を行なうことにより得られる。上記酸触媒としては、シュウ酸、塩酸、またはパラトルエンスルホン酸などを挙げることができる。

【0053】

上記のようにして得られた本発明に係るノボラック樹脂では、原料としてのフェノールが、水酸基が2個以上結合されたベンゼン環を有するため、得られたノボラック樹脂もまた、上記フェノール以外の水酸基が2個以上ベンゼン環に結合された構造を有することとなる。

【0054】

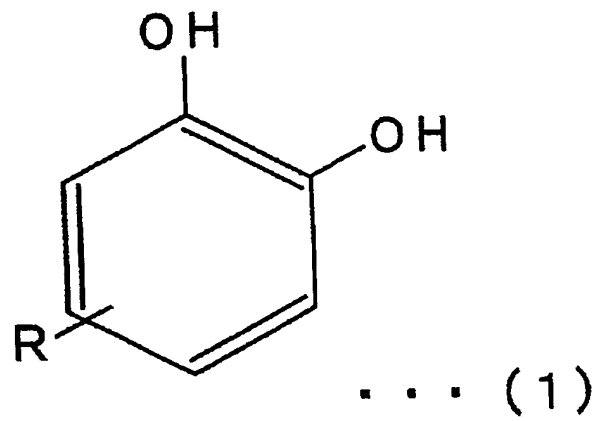
上記ノボラック樹脂の重量平均分子量は、1000以上、20000以下の範囲であることが必要である。1000未満では、感度が高くなり過ぎ、像を形成することができない場合があり、20000を超えると、パターン形状が劣化する。

【0055】

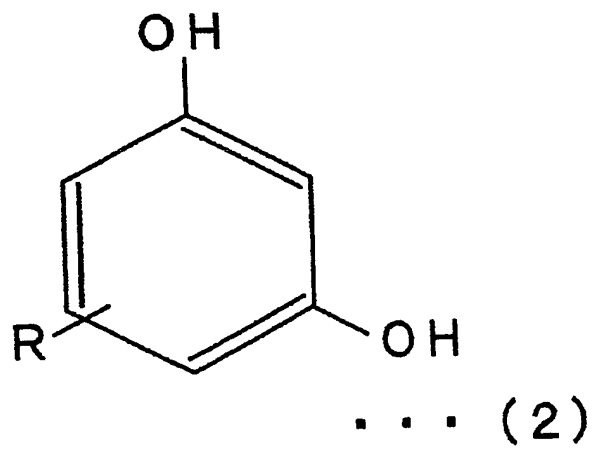
好ましくは、上記のようにして得られたノボラック樹脂は、下記の式(1)～(6)の構造を有する。すなわち、水酸基を2個以上含むベンゼン環が下記の式(1)～(6)の構造を有する。式(1)～(6)において、Rは水素または炭素数が6以下の低級アルキル基をいうものとする。

【0056】

【化 7】

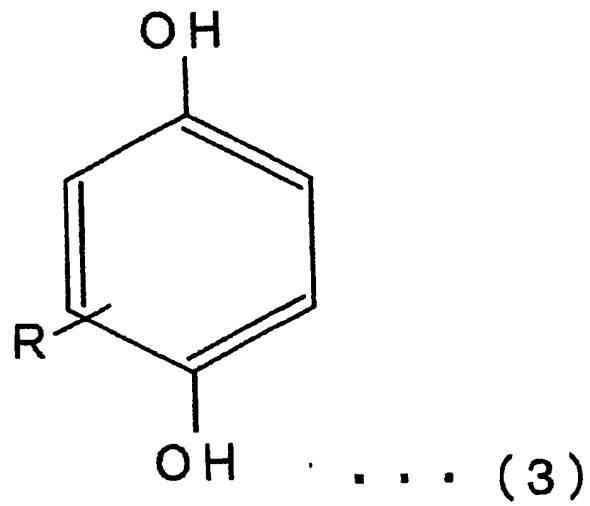


【0057】
【化 8】



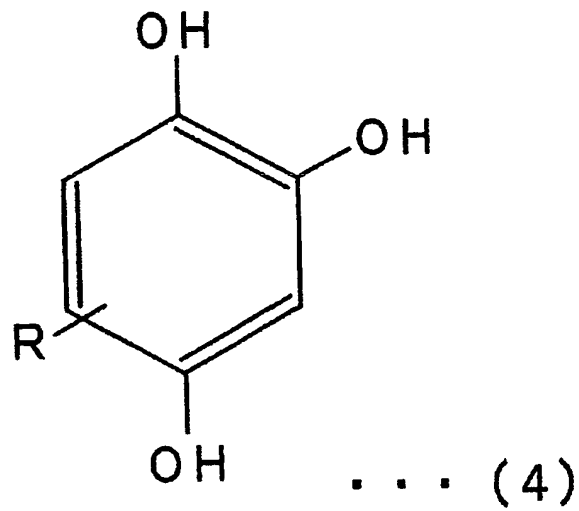
【0058】

【化 9】



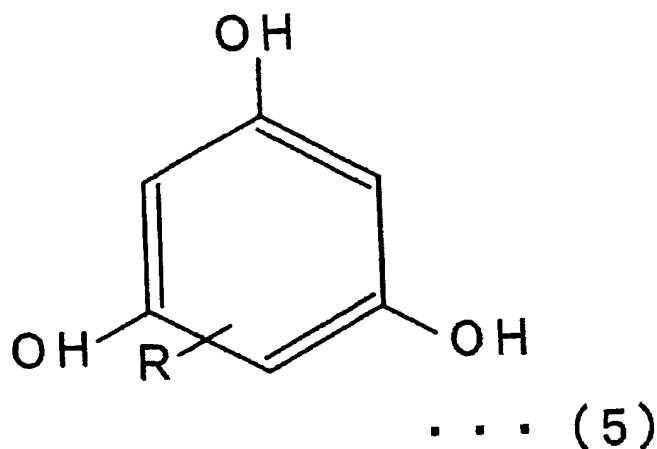
【0059】

【化 10】



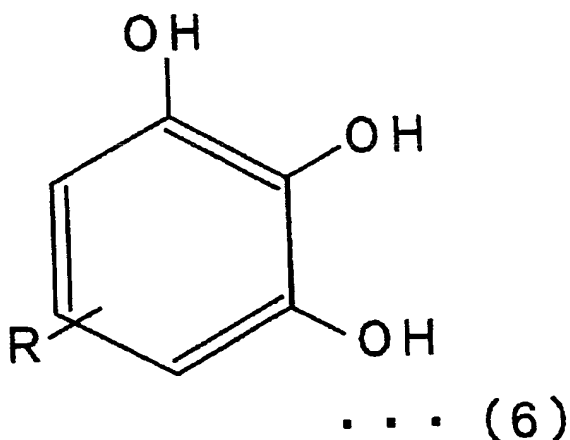
【0060】

【化11】



【0061】

【化12】



【0062】

本発明において、上記オゾン水との接触により親水性基に変換し得る官能基を有するノボラック樹脂の重量平均分子量は、1000～20000の範囲であることが必要であり、好ましくは3000～15000の範囲、より好ましくは5000～10000の範囲とされる。重量平均分子量が1000未満では、フォトレジスト樹脂組成物を作成した場合の感度が高くなり過ぎ、像を形成することができないことがあり、20000を超えると、パターン形状が劣化するおそれがある。

【0063】

また、本発明に係るオゾン分解性ノボラック樹脂では、好ましくは、水酸基の一部がキャッピング処理されて親油性とされている。水酸基の一部とは、ベンゼン環に結合されている2個以上の水酸基の一部をいう。この場合、キャッピングは、水酸基をエーテル化またはエステル化することにより行われる。エーテル化の場合には、アルキルエーテル、アリールエーテル、ベンジルエーテル、トリアリールメチルエーテル、トリアルキルシリルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテルなどの形態でキャッピングが行われる。中でも、アルキルエーテルの形態が一番構造が小型となり、レジストの耐熱性等を考慮すると好

ましい。エステル化によるキャッピングの場合には、アセタート、ベンゾアート、メタン
スルホン酸エステルまたはベンゼンスルホン酸エステルなどの形でキャッピング処理され
得る。エステル化の場合には、エーテル化の場合に比べてアルカリで分解されやすいため
、アルカリ現像の時の安定性を考慮すると、エーテル化によるキャッピングの方が望まし
い。

【0064】

本発明に係るフォトレジスト用樹脂組成物は、本発明に従って構成されたオゾン分解性
ノボラック樹脂を含むことを特徴とする。オゾン分解性ノボラック樹脂が、水酸基が2個
以上結合されたベンゼン環を有するため、上記オゾン分解性ノボラック樹脂を有するフォ
トレジスト用樹脂組成物は、オゾン水との接触により容易に剥離され得る。

【0065】

本発明に係るポジ型フォトレジストでは、界面活性剤を配合することが好ましい。界面
活性剤を添加した場合、界面活性剤によるミセル化効果により、フォトレジストをオゾン
水剥離に際し容易に剥離することができる。よって、界面活性剤としては、ミセル化効果
に優れた陰イオン界面活性剤を用いることが好ましい。

【0066】

陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホ
ン酸ナトリウムなどが好適に用いられる。陰イオン界面活性剤の添加量は、好ましくは、
上記ノボラック樹脂100重量部に対し、1～20重量部の範囲とされる。1重量部未満
では、上記剥離性を高める効果が十分得られないことがあり、20重量部を超えると、フ
ォトレジストの基板などとの密着性が低下するおそれがある。

【0067】

なお、非イオン界面活性剤は、陰イオン界面活性剤に比べて上述したミセル化効果は多
少効果が低いものの、陰イオン界面活性剤に代えて、あるいは添加してもよい。

【0068】

本発明に係るポジ型フォトレジストでは、フォトレジストを構成するために適宜の感光
性化合物が配合され得る。このような感光性化合物としては、ナフトキノンジアド類、ナ
フトキノンジアド類及びそのエステルなどが好適に用いられる。

【0069】

具体的には、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,
2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライドなどのナフトキノンジアド
ドスルホンハライド類、入手可能なナフトキノンジアド類、ナフトキノンジアド類、
及びこれらと、フェノール、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、 α -ナフトール
、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールAまたは2, 3, 4-トリヒドロキシ
ベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキ
シベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2
、2'、4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノン類
などとのエステル、例えば、1, 2-ナフトキノンジアド5-スルホン酸フェニル
エステル、などを挙げることができる。

【0070】

さらに架橋効率を高めるために、ノボラック樹脂に、上記感光性化合物、例えば、1,
2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライドや1, 2-ナフトキノン-
2-ジアジド-5-スルホン酸クロライドなどの1, 2-ナフトキノンジアドスルホニ
ルハライドをエステル化させることにより、架橋効率をより効果的に高めることができ
る。エステル化させる量としては、ノボラック樹脂100重量部に対し、上記感光性化合物
によるエステル化量が50重量部以下であることが好ましい。50重量部を超えると、感
度が低下するおそれがある。より好ましくは25重量部以下とされる。また、好ましくは
、上記エステル化される割合は、少なくとも5重量部とされる。5重量部未満では、架橋
が十分に行われず、残膜率が低下するおそれがある。より好ましくは12.5重量部以上
とされる。

【0071】

上記のように、本発明に係るポジ型フォトレジストでは、ノボラック樹脂に上記感光性化合物を上記特定の割合でエステル化させてなる感光性ノボラック樹脂を用いてもよい。この場合、ポジ型フォトレジストに含有されるノボラック樹脂の全体が上記感光性ノボラック樹脂であってもよい。また、ポジ型フォトレジストを構成している上記ノボラック樹脂が、上記感光性ノボラック樹脂と、エステル化されていない感光性ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂とを含んでいてもよい。後者の場合には、感光性ノボラック樹脂と感光性ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂の合計を100重量部とした場合、上記感光性化合物の相当量が5～50重量部の範囲とされればよい。

【0072】

この場合、感光性ノボラック樹脂を得るためにノボラック樹脂に反応させる感光性化合物の量は、特に限定はされないが、感光性化合物の量が10重量部未満の場合、感光性ではないノボラック樹脂に混合される感光性ノボラック樹脂の量が増えるため、使用効率が悪くなることがあり、60重量部を超えると感光性ノボラック樹脂と、感光性ではないノボラック樹脂との間で架橋性の差が発生しやすくなり、解像度が低下する恐れがあるため、感光性化合物は10～60重量部の割合で反応されることが好ましい。

【0073】

さらに、本発明に係るポジ型フォトレジストでは、上記のように、感光性化合物がノボラック樹脂にエステル化されている必要は必ずしもない。すなわち、ノボラック樹脂と、上述した感光性化合物のような適宜の感光性化合物が単に混合されていてもよい。この場合、好ましくは、感光性化合物の配合割合は、ノボラック樹脂100重量部に対し、5～50重量部の範囲とされればよい。50重量部を超えると、感度が低下するおそれがあり、より好ましくは25重量部以下とされる。5重量部未満では、架橋が十分に行われず、残膜率が低下するおそれがある。

【0074】

本発明に係るポジ型フォトレジストでは、通常、レジスト用組成物は、有機溶剤に溶解されて用いられる。有機溶剤は、基板塗布時の粘度調整剤として働き、この場合、粘度調整剤の配合割合は、ノボラック樹脂100重量部に対し、100～700重量部とされればよい。具体的な例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのアセテート類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等のセロソルブ類、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジメチル、ジアセトンアルコール、ジアセチン、クエン酸トリエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの極性溶媒を含む有機溶剤を1種または2種以上を適宜使用することができる。粘度調整剤の割合が、100重量部未満では、均一な溶液を作成することが難しく、塗布ムラが出やすくなることがあり、700重量部を超えると、粘度が低くなりすぎ、塗布厚みが薄くなりすぎることがある。

【0075】

本発明に係るポジ型フォトレジストでは、好ましくは、コロイダルシリカが配合される。コロイダルシリカを配合することによりフォトレジストの耐ドライエッチング性を高めることができ、さらに耐熱変形性も高めることができる。コロイダルシリカを配合する場合、その添加量は、ノボラック樹脂100重量部に対し、50～300重量部の範囲とすることが好ましい。50重量部未満では、耐ドライエッチング性及び耐熱変形性を改善する効果が十分でないことがあり、300重量部を超えると、フォトレジスト中においてコロイダルシリカが凝集し、所望でない粒子を生じるおそれがある。

【0076】

上記コロイダルシリカとしては、好ましくは、粒子径30nm以下、濃度10～40重量%のコロイダルシリカ分散液の形態で添加することが望ましい。この場合、分散媒としては、極性溶媒が好適に用いられ、極性溶媒としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノ- α -プロピルエーテル、ジメチルアセト

アミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを挙げることができる。

【0077】

コロイダルシリカの粒子径が30nmを超えると、フォトレジストにおいて、表面に凹凸が生じ易くなる。また、濃度が10重量%未満では、加える分散媒の量が多くなり過ぎ好ましくない。40重量%を超えると、凝集し易くなり、パーティクルの原因となることがある。

【0078】

上記分散媒としては、ノボラック樹脂と混合性に優れたものがより一層好ましく、このような分散媒を有する極性溶媒としては、イソプロパノールやメチルエチルケトンなどが好適である。

【0079】

本発明に係るポジ型フォトレジストでは、上述した各成分以外に、保存安定性を確保するために、上述した必須成分を溶解し得る適宜の溶剤が用いられる。このような溶剤としては、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルセロソルブ、メチルセロソルブなど、上述の粘度調整剤として利用可能な溶剤を挙げることができる。

。

【0080】

本発明に係るポジ型フォトレジストは、公知の方法でコーターなどを用いて、シリコン基板などに塗布される。塗布されたポジ型フォトレジストが乾燥した後、例えば縮小投影露光装置を用いて露光し、現像することにより、良好なレジストパターンを得ることができる。現像液としては、各種アルカリ物質の水溶液が用いられるが、アルカリ物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどを挙げることができる。

【0081】

なお、上記現像剤に、アルコール類や界面活性剤を添加してもよい。

【0082】

本発明に係る構造体の製造方法では、上記現像液のアルカリ濃度を非常に薄くすることができる。一般に、ポジ型フォトレジストをアルカリ水溶液で現像する場合には、前述したように、通常2.38重量%以上の濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などが用いられており、従ってコスト及び環境負担が高くつかざるを得なかった。これに対して、本発明に係るポジ型フォトレジストを用いた場合には、低濃度のアルカリ水溶液を用いることができ、例えば0.3重量%以下、好ましくは、0.1重量%以下の低濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いることができる。従って、コストの軽減及び環境負担の軽減を図ることができる。さらに好ましくは、アルカリ水溶液ではなく、純水を現像液として用いることもできる。その場合も、コスト及び環境負担をより一層軽減することができる。

【0083】

本発明に係るレジストパターンにより回路が形成された構造体の製造方法は、上記ポジ型フォトレジストを用いてレジスト膜を形成する工程、露光・現像工程、レジストパターンを用いて回路を形成する工程及びレジスト膜を除去する工程を備えることを特徴とし、各工程については、従来より公知のフォトリソグラフィに従って行われる。この場合、上記のように現像液として、低濃度のアルカリ水溶液や中性水を用いることができ、それによって環境負担及びコストの軽減を図ることができる。さらに、剥離に際しては、オゾン水を用いることができるため、剥離工程におけるコスト及び工程の簡略化を果たすことも可能となる。

【0084】

なお、本発明に係る構造体の製造方法における構造体は例えば、半導体装置やLCDの基板などを挙げることができるが、基板に限らず、様々な電子部品のレジストによる回路

パターンが形成される部材を広く含むものとする。

【0085】

次に、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明をより明らかにする。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

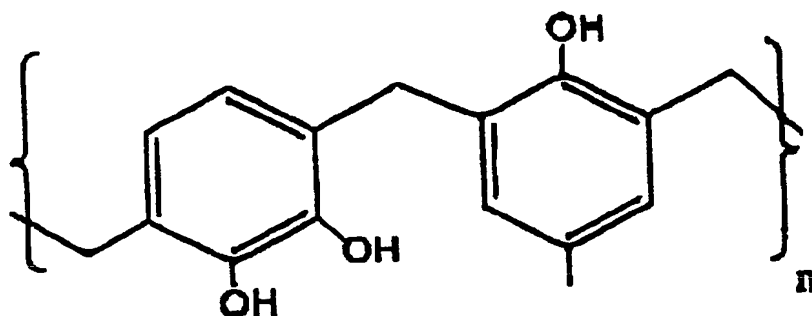
【0086】

(実施例1)

攪拌機、温度計及び熱交換器が備えられており、アルゴン導入口を有する2リットルのセパラブルフラスコに、カテコール10gと、2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール30gと、酸触媒としてのシュウ酸0.25gと、溶媒としてのメチルイソブチルケトン50gとを仕込み、100℃で2時間加熱し攪拌した。次に温度を150℃まで昇温し、その温度で脱水及び脱溶媒を減圧条件下で行なった。しかる後、温度を170℃まで昇温しつつ、50mmHgの減圧下でさらに1時間反応を継続し、これを冷却し、実施例1の樹脂サンプルを得た。この樹脂サンプルをNMRにより分析したところ、下記の式の構造を有することが確かめられ、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定された重量平均分子量は5300であった。

【0087】

【化13】



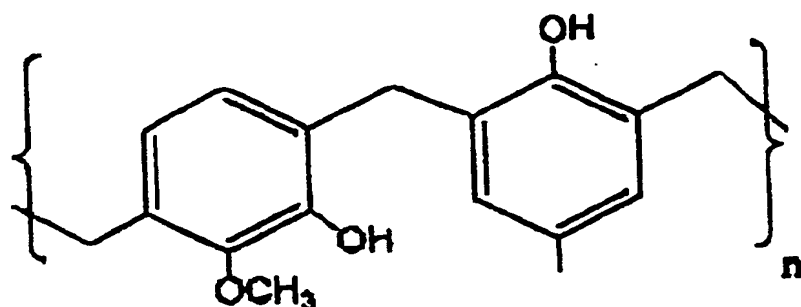
【0088】

(実施例2)

攪拌機、温度計及び熱交換器が備えられており、アルゴン導入口を有する2リットルのセパラブルフラスコに、カテコール10gと、2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール30gと、酸触媒としてシュウ酸0.25gと、溶媒としてメチルイソブチルケトン50gとを仕込み、100℃で2時間加熱し、攪拌した。次に、150℃まで昇温し、その温度で、脱水及び脱溶媒を行なった。しかる後、170℃まで昇温し、50mmHgの減圧下でさらに1時間反応を継続し、これを冷却した。冷却された生成物を13重量%濃度の水酸化カリウム水溶液に溶解し、温度を30℃に保温した。さらに、ジメチル硫酸10gを30分かけて滴下し、4時間攪拌し、反応を行なった。反応終了後、濃塩酸を滴下し、pHを2とした。さらに、10重量%の炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて全体を中和した。中和された溶液から、メチルイソブチルケトン150gを用いて、エーテル化されたノボラック樹脂を抽出した。抽出されたノボラック樹脂を純水で5回洗浄し、エバポレータで濃縮し、実施例2の樹脂サンプルを得た。この樹脂サンプルをNMRで分析したところ、下記の構造式で示す構造を有することが確かめられ、かつGPCにより測定された重量平均分子量は6200であった。

【0089】

【化14】



【0090】

(実施例3)

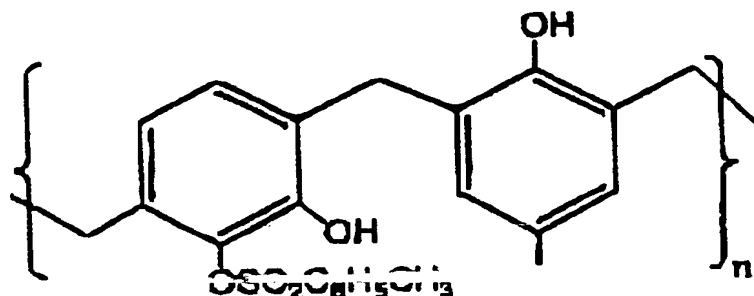
攪拌機、温度計及び熱交換機、アルゴン導入口のついた2リットルのセパラブルフラスコにカテコール10gと、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール30gと、シュウ酸0.25gと、メチルイソブチルケトン50gとを仕込み、100℃で2時間加熱しながら攪拌した。ついで、温度を150℃まで昇温させ、その温度にて、脱水脱、溶媒を行った。

【0091】

その後、温度を170℃まで昇温させ、50mmHgの減圧下でさらに1時間反応を継続した。これを冷却してから、アセトン50g、炭酸カリウム10g及びトルエンスルホン酸クロリド10gを加えて、5時間、50℃にて攪拌してエステル化を行った。この溶液から、メチルイソブチルケトン150gを用いてエステル化されたノボラック樹脂を抽出した。抽出されたノボラック樹脂をさらに純水で5回洗浄した。これをエバポレータで濃縮して、実施例3の樹脂サンプルを得た。この樹脂サンプルをNMRで分析したところ、下記の構造式で示す構造を有することが確かめられ、かつGPCにより測定された重量平均分子量は7500であった。

【0092】

【化15】



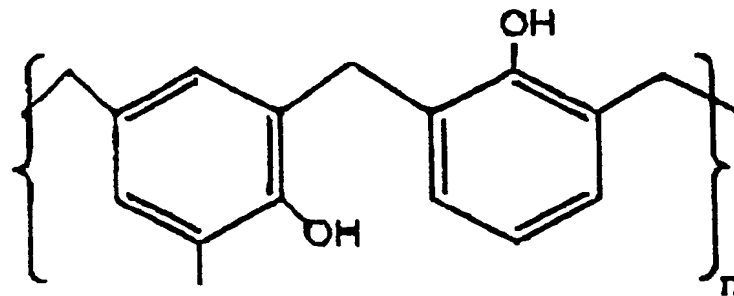
【0093】

(比較例1)

オルトクレゾール20gと、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール30gと、シュウ酸0.25gと、メチルイソブチルケトン50gとをフラスコに仕込み、100℃で2時間加熱し、攪拌した。次に、150℃まで昇温し、その温度で脱水及び脱溶媒を行なった。さらに、温度を170℃まで昇温し、50mmHgの減圧下で、さらに1時間反応を継続し、冷却し、樹脂サンプルを得た。このようにして得られた樹脂サンプルをNMRで分析したところ、下記の構造式で示す構造を有することが確かめられ、かつGPCにより測定された重量平均分子量は8800であった。

【0094】

【化16】



【0095】

(実施例1～3及び比較例1の評価)

実施例1～3及び比較例1で得た樹脂サンプルについて、以下の要領で、フォトリソト用樹脂組成物を作製し、オゾン水による剥離速度と、レジストパターン形状とを評価した。

【0096】

(1) オゾンによる剥離速度の測定

サンプル樹脂1gと、ナフトキノンジアジドスルホン酸(東洋合成社製、品番:NEC-4)0.25gと、乳酸エチル2gと、テトラヒドロフラン2gとを混合し、溶解しフォトリソト溶液を得た。次に、ヘキサメチルジシラザンを蒸着したシリコン基板上にスピコート法により上記フォトリソト溶液を薄膜塗工し、90℃の温度で2分間加熱乾燥し、0.8μmの厚みのレジスト膜を形成した。

【0097】

このレジスト膜に、100ppmの高濃度のオゾン水を格子間隔1mmで孔径0.1mmの多孔板から1つの孔当たり2.13mL/分の流量で噴霧した。この時のオゾン水の水温は50℃とした。しかる後、レジスト膜の厚みを、半導体を薄膜測定装置(テクノス社製、品番:SMAT)により測定した。なお、オゾンによる剥離速度は、μm/分の単位で、下記の表1に示す。

【0098】

(2) レジストパターン形状の評価

(1)で形成されたレジスト膜に、縮小露光装置(ニコン社製、NSR1755i7B、NA=0.54)を用いて、0.5μmの線幅のライン&スペースを有するレジストパターンを露光し、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシオキサイド水溶液に浸漬し、現像した。しかる後、150℃の温度で2分間焼付けを行なった後、SEMにより断面形状を観察した。断面が矩形の場合をA、断面の上方のコーナー部分が丸みを帯びた台形の場合をB、上面が丸みを帯びた二等辺三角形形状の場合をCとした。結果を下記の表1に示す。

【0099】

【表1】

	オゾン剥離速度 (μm/分)	レジストパターン形成
実施例1	3.9	C
実施例2	2.1	A
実施例3	2.7	A
比較例1	1.0	A

【0100】

(実施例4)

攪拌機、温度計及び熱交換器が備えられており、アルゴン導入口を有する2リットルの

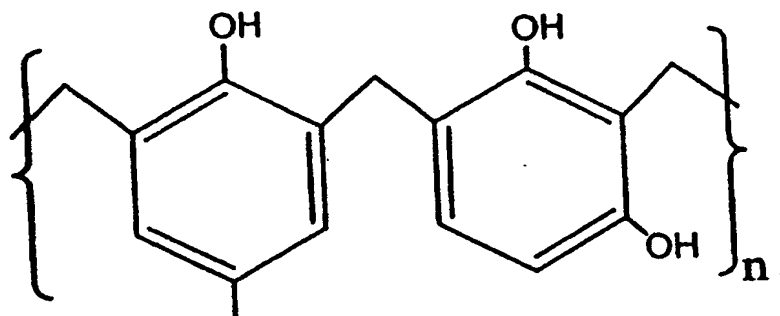
セパラブルフラスコに、レゾルシノール 25 g と、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール 31 g と、酸触媒としてのシュウ酸 0.25 g と、溶媒としてのメチルイソブチルケトン 50 g とを仕込み、100℃で2時間加熱しつつ攪拌した。次に温度を120℃まで昇温し、50 mmHg の減圧下にさらに1時間反応を継続し、脱水、脱溶媒を行った。これを冷却して用いるノボラック樹脂とした。

【0101】

得られたノボラック樹脂を後述の方法で分析したところ、以下の構造を有することが確かめられた。また、その重量平均分子量は5500であった。

【0102】

【化17】



GPCでの測定分子量は、5500 (Mw)

【0103】

このノボラック樹脂 100 重量部に対して、感光性架橋剤として 25 重量部のナフトキノンジアジドスルホン酸エステル (NAC-4、東洋合成株式会社製) 及び溶媒として 400 重量部の乳酸エチルを加え、溶解し、さらに、0.2 μm のフッ化エチレン樹脂製フィルタを用いて濾過し、レジスト溶液を作製した。

【0104】

これをシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上で120℃で90秒ベークを行い、0.8 μm の厚みのレジスト膜を形成した。

【0105】

このレジスト膜に、縮小露光装置 (ニコン社製、NSR1755i7B、NA=0.54) を用いて0.5 μm の線幅のライン&スペースのレジストパターンを露光し、さらに、ホットプレート上で120℃で60秒ベークを行った。さらに、0.1 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキサイド水溶液に浸漬して、1 分間現像を行い、水洗後、ホットプレート上で120℃で2分間乾燥させた。

【0106】

(実施例 5)

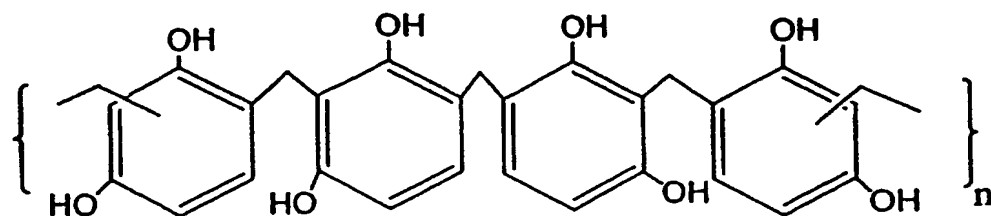
レゾルシノールの使用量を 50 g としたこと以外は、実施例 4 と同様にして樹脂を調製した。

【0107】

なお、得られた樹脂は、以下の構造を有することが確かめられた。また、得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は3800であった。

【0108】

【化18】



GPCでの測定分子量は、3800 (Mw)

【0109】

以後、実施例4と同様にして、レジスト溶液を作製し、レジスト膜を形成し、かつ露光及び現像を行った。

【0110】

(実施例6)

ノボラック樹脂100重量部に対して、アルキルベンゼンスルホン酸を5重量部さらに添加したこと以外は、すべて実施例4と同様にしてレジスト溶液を作製し、かつ実施例4と同様にして露光及び現像を行った。

【0111】

(実施例7)

実施例4で作製したノボラック樹脂100重量部に対して、20重量部の1, 2-ナフトキノンジ-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、800重量部のテトラヒドロフランを混合し、溶液を得た。

【0112】

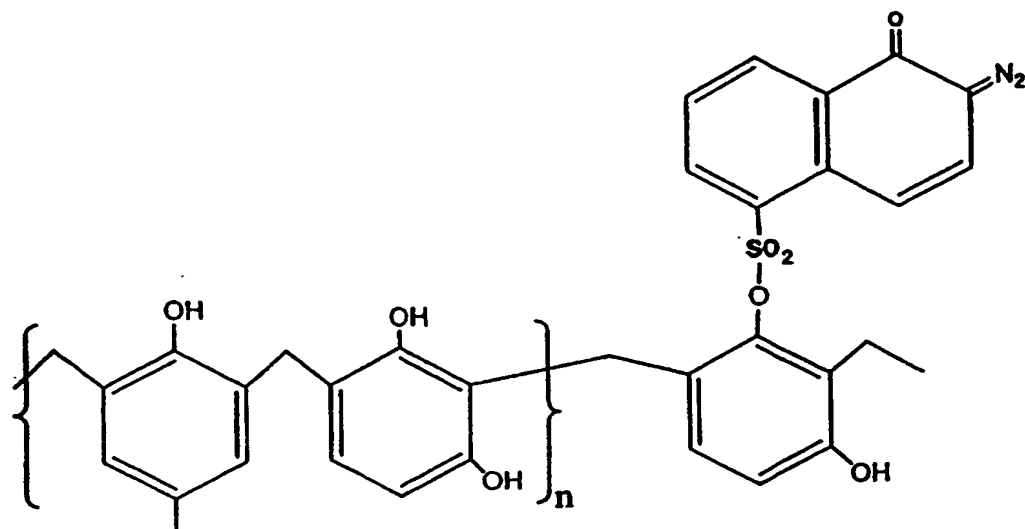
この溶液に、12重量部のトリエチルアミン及び800重量部のテトラヒドロフランを全体の温度を30～40℃に制御しながら、30分かけて滴下した。さらに、10分間攪拌を続けた後に、20000重量部の0.01M塩酸中に投入し、沈殿させた。さらに十分に水洗した後に、60℃にて真空乾燥させて、ノボラック樹脂にナフトキノンジアジドがエステル化された化合物を調製した。

【0113】

得られた化合物を後述の分析方法で分析したところ、構造は下記の通りであり、重量平均分子量は6300であった。

【0114】

【化19】



GPCでの測定分子量は、6300 (Mw)

【0115】

この化合物100重量部に対して、乳酸エチル500重量部を加え、全体を溶解した後、0.2 μ mのフッ化エチレン樹脂製フィルタを用いて濾過レジスト溶液を作製した。

【0116】

以後の操作は、実施例4と同様にしてサンプルを調製した。

【0117】

(実施例8)

実施例7において、エステル化させる1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリドの配合量を12.5重量部としたこと以外は、実施例7と同様にしてサンプルを調製した。エステル化により得られた化合物の構造は、実施例7で得た化合物の構造と同様であり、重量平均分子量は5700であった。

【0118】

(比較例2)

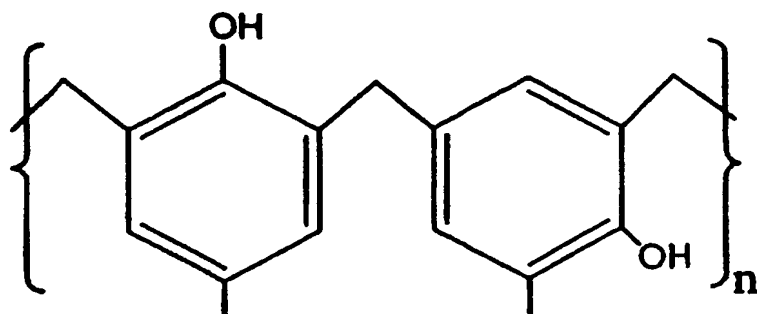
攪拌機、温度計及び熱交換器が備えられており、アルゴン導入口を有する2リットルのセパラブルフラスコに、オルトクレゾール20gと、2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール30gと、酸触媒としてのシュウ酸0.25gと、溶媒としてのメチルイソブチルケトン50gとを仕込み、100℃で2時間加熱し攪拌した。次に温度を170℃まで昇温し、50mmHgの減圧下にさらに1時間反応を継続した。これを冷却して用いるノボラック樹脂を合成した。

【0119】

得られたノボラック樹脂を後述の方法で分析したところ、下記の構造を有することが確かめられた。また、重量平均分子量は7500であった。

【0120】

【化20】



GPCでの測定分子量は、7500 (Mw)

【0121】

このノボラック樹脂100重量部に対して、感光性架橋剤として25重量部のナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（NAC-4、東洋合成株式会社製）及び溶媒として400重量部の乳酸エチルを加え、溶解し、さらに、0.2 μ mのフッ化エチレン樹脂製フィルタを用いて濾過し、レジスト溶液を作製した。

【0122】

これをシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上で120℃で90秒ベークを行い、0.8 μ mの厚みのレジスト膜を形成した。

【0123】

このレジスト膜に、縮小露光装置（ニコン社製、NSR1755i7B、NA=0.54）を用いて1.5 μ mの線幅のライン&スペースのレジストパターンを露光し、さらに、ホットプレート上で120℃で60秒ベークを行った。さらに、このレジストは、低アルカリ水溶液（0.1重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキサイド水溶液）には溶けないので、現像に際しては、通常の2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキサイドに浸漬して、1分間現像を行い、水洗後、ホットプレート上で120℃で5分間乾燥させた。

【0124】

（比較例3）

感光性架橋剤として配合するナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（NAC-4、東洋合成株式会社製）の配合量を12.5重量部としたこと以外は、比較例2と同様にしてサンプルを調製した。

【0125】

（実施例4～8及び比較例2、3の評価）

（1）オゾンによる剥離速度の測定

作製したパターンが描かれたレジスト膜に対して、100ppmの高濃度オゾン水を孔径0.1mm ϕ の多孔板（380孔）より一孔あたり2.13ml/分の流量でシャワーする。このときのオゾン水の水温は50℃となるように制御した。その後、レジスト膜の厚みを、半導体用薄膜測定装置（SMAT、株式会社テクノス社製）にて測定した。オゾン剥離速度は、 μ m/分の単位で計算した。結果を下記の表2に示す。

【0126】

（2）レジストパターン形状の評価

SEMで断面形状を観察した。矩形状のものをA、トップの角が丸みを帯びた台形状のものをB、トップが丸みを帯びた2等辺三角形形状のものをCランクとした。結果を下記の表2に示す。

【0127】

(3) 耐熱性の評価

作製したサンプルを120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃の各温度にホットプレート上で5分間ベークを行った。その後、顕微鏡を用いて観察を行い、レジストパターンに変形が生じる温度を耐熱温度とした。結果を下記の表2に示す。

【0128】

(4) 低アルカリ現像の評価

通常用いる2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキシサイドの代わりに、0.3重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキシサイドに浸漬して、1分間現像を行い、像が浮き出すものを低アルカリ現像が可能と判断した。結果を下記の表2に示す。

【0129】

(5) 樹脂サンプルまたは化合物の構造の分析

合成したノボラック樹脂や化合物の分子構造の推定は、 ^{13}C NMRによった（使用機器：FT-NMR JEOL JNM-AL300）。各ピークの積分値から、各炭素の比率を計算し、前述の各構造を推定した。

【0130】

(6) 分子量の測定

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いた。カラムは昭和電工製GPCカラム（SHODEX FD-2002）を用いて、溶離液にTHFを使用し、液流量を1ml/分で行った。分子量換算は、標準ポリスチレン試料を用いた。

【0131】

(7) スカムの有無の判断

作製したサンプルを光学顕微鏡（倍率100倍）で観察して、スカムが観察されなかったものをA、観察されたものをCとして評価した。結果を下記の表2に示す。

【0132】

【表2】

評価結果		オゾン剥離速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	耐熱性の評価 (変形温度 $^{\circ}\text{C}$)	レジストパターン 形状	スカム	低アルカリ現像
実施例	4	2.3	150	A	A	可能
	5	3.3	160	B	A	可能
	6	2.9	150	B	A	可能
	7	1.8	150	A	A	可能
	8	2.2	150	B	A	可能
比較例	2	1.0	150	A	C	不可能
	3	1.4	140	C	A	不可能

【0133】

(実施例9)

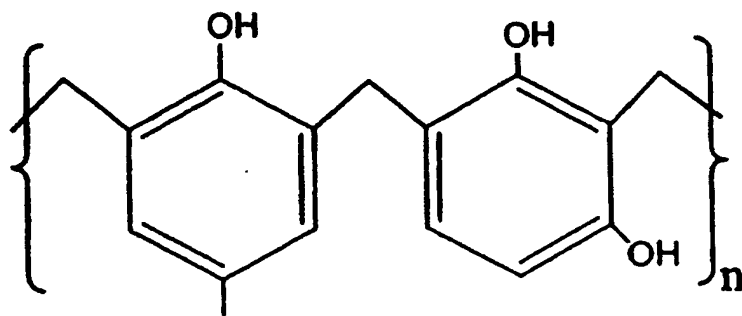
攪拌機、温度計及び熱交換器が備えられており、アルゴン導入口を有する2リットルのセパラブルフラスコに、レゾルシノール25gと、2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール31gと、酸触媒としてのシュウ酸0.25gと、溶媒としてのメチルイソブチルケトン50gとを仕込み、100℃の温度で2時間加熱しつつ攪拌した。次に温度を120℃まで昇温し、50mmHgの減圧下にさらに1時間反応を継続し、脱水、脱溶媒を行った。これを冷却して用いるノボラック樹脂とした。

【0134】

得られたノボラック樹脂を前述した実施例4～8の評価方法と同様にNMRで分析したところ下記の構造を有することが確かめられた。また、GPCにより測定された重量平均分子量は、5500であった。

【0135】

【化21】



GPCでの測定分子量は、5500 (Mw)

【0136】

このノボラック樹脂100重量部に対して、感光性架橋剤として25重量部のナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(NAC-4、東洋合成株式会社製)、コロイダルシリカのイソプロパノール溶液(30重量%溶液)及び溶媒として400重量部の乳酸エチルを加え、溶解し、さらに、0.2 μ mのフッ化エチレン樹脂製フィルタを用いて濾過し、レジスト溶液を作製した。

【0137】

これをシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上で120℃で90秒ベークを行い、0.8 μ mの厚みのレジスト膜を形成した。

【0138】

このレジスト膜に、縮小露光装置(ニコン社製、NSR1755i7B、NA=0.54)を用いて0.5 μ mの線幅のライン&スペースのレジストパターンを露光し、さらに、ホットプレート上で120℃で60秒ベークを行った。さらに、0.1重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキサイド水溶液に浸漬して、1分間現像を行い、水洗後、ホットプレート上で120℃で2分間乾燥させた。

【0139】

(実施例10)

コロイダルシリカのイソプロパノール溶液(30重量%溶液、IPA-ST、日産化学工業株式会社製)300重量部添加し、乳酸エチルの配合量を300重量部としたこと以外はすべて実施例9と同様にしてサンプルを調製した(ノボラック樹脂100重量部に対して、コロイダルシリカが90重量部に相当)。

【0140】

(実施例11)

コロイダルシリカのイソプロパノール溶液(30重量%溶液、IPA-ST、日産化学工業株式会社製)900重量部添加し、乳酸エチルの配合量を100重量部としたこと以外はすべて実施例9と同様にしてサンプルを調製した(ノボラック樹脂100重量部に対して、コロイダルシリカが270重量部に相当)。

【0141】

(比較例4)

攪拌機、温度計及び熱交換器が備えられており、アルゴン導入口を有する2リットルのセパラブルフラスコに、オルトクレゾール20gと、2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール30gと、酸触媒としてのシュウ酸0.25gと、溶媒としてのメチルイソブチルケトン50gとを仕込み、100℃で2時間加熱し攪拌した。次に温度を150℃まで昇温させ、その温度にて、脱水、脱溶媒を行った。

【0142】

その後、温度を170℃まで昇温させ、50mmHgの減圧下にさらに1時間反応を継

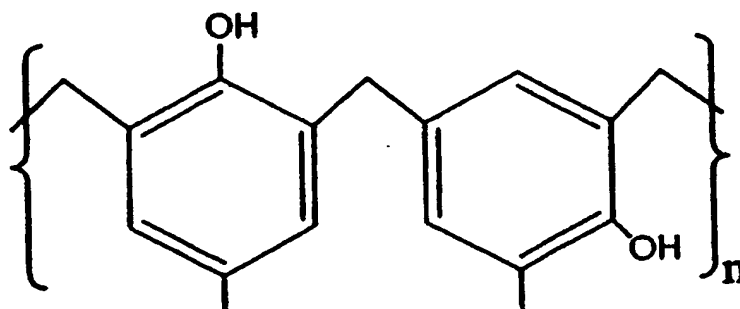
続した。これを冷却してノボラック樹脂を合成した。

【0143】

得られたノボラック樹脂を前述した実施例 4～8 の評価方法と同様に NMR で分析したところ下記の構造を有することが確かめられた。また、GPC により測定された重量平均分子量は、7500 であった。

【0144】

【化 22】



GPCでの測定分子量は、7500 (Mw)

【0145】

このノボラック樹脂 100 重量部に対して、感光性架橋剤として 25 重量部のナフトキノンジアジドスルホン酸エステル (NAC-4、東洋合成株式会社製) 及び溶媒として 400 重量部の乳酸エチルを加え、溶解し、さらに、0.2 μ m のフッ化エチレン樹脂製フィルタを用いて濾過し、レジスト溶液を作製した。(コロイダルシリカは 0 重量部)

これをシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上で 120℃ で 90 秒ベークを行い、0.8 μ m の厚みのレジスト膜を形成した。

【0146】

このレジスト膜に、縮小露光装置 (ニコン社製、NSR1755i7B、NA=0.54) を用いて 1.5 μ m の線幅のライン&スペースのレジストパターンを露光し、さらに、ホットプレート上で 120℃ で 60 秒ベークを行った。さらに、このレジストは、低アルカリ水溶液 (0.1 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキサイド水溶液) には溶けないので、現像は、通常の 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキサイドに浸漬して、1 分間現像を行い、水洗後、ホットプレート上で 120℃ で 5 分間乾燥させた。

【0147】

(比較例 5)

コロイダルシリカのイソプロパノール溶液 (30 重量% 溶液、IPA-ST、日産化学工業株式会社製) 100 重量部添加し、乳酸エチルの配合量を 400 重量部としたこと以外はすべて比較例 4 と同様にしてサンプルを調製した。(ノボラック樹脂 100 部に対して、コロイダルシリカが 30 部に相当)

【0148】

(比較例 6)

コロイダルシリカのイソプロパノール溶液 (30 重量% 溶液、IPA-ST、日産化学工業株式会社製) 120 重量部添加し、乳酸エチルの配合量を 0 重量部としたこと以外はすべて比較例 4 と同様にしてサンプルを調製した。

【0149】

明らかに、塗布面にパーティクルが原因と見られる乱れが生じていた。

(ノボラック樹脂100部に対して、コロイダルシリカが360部に相当)

【0150】

(実施例9～11及び比較例4～6の評価)

(1) オゾンによる剥離速度の測定

作成したパターンが描かれたレジスト膜に対して、100ppmの高濃度オゾン水を孔径0.1mmφの多孔板(380孔)より一孔あたり2.13ml/分の流量でシャワーする。このときのオゾン水の水温は50℃となるように制御した。その後、レジスト膜の厚みを、半導体用薄膜測定装置(SMAT、株式会社テクノス社製)にて測定した。オゾン剥離速度は、 $\mu\text{m}/\text{分}$ の単位で計算した。結果を下記の表3に示す。

【0151】

(2) レジストパターン形状の評価

SEMで断面形状を観察した。矩形状のものをA、トップの角が丸みを帯びた台形状のものをB、トップが丸みを帯びた2等辺三角形形状のものをCランクとした。結果を下記の表3に示す。

【0152】

(3) 耐熱性の評価

作成したサンプルを120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃の各温度にホットプレート上で5分間ベークを行った。その後、顕微鏡を用いて観察を行い、レジストパターンに変形が生じる温度を耐熱温度とした。結果を下記の表3に示す。

【0153】

(4) 耐ドライエッチング性の評価

サンプルを平行平板型ドライエッチング装置(電極間隔40mm)に装着し、出力100w、ガス圧15Paの条件でXF4/O2(95/5容積比)をプラズマ化して、耐ドライエッチング性を評価した。レジストのエッチング速度と、シリコン酸化膜のそれとの比(シリコン酸化膜のドライエッチング速度/レジストのドライエッチング速度)をもって耐ドライエッチング性の指標とした。結果を下記の表3に示す。

【0154】

【表3】

評価結果		コロイダルシリカ (重量部)	オゾン剥離速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	耐熱性の評価 (変形温度℃)	レジストパターン 形状	耐ドライエッチング性 (比)
実施例	9	150	1.4	150	A	4.9
	10	90	1.6	170	A	4.5
	11	270	1.1	190	A	5.1
比較例	4	0	2.3	150	A	3.2
	5	30	2.2	150	A	3.2
	6	360	0.5	190	B	5.5

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低濃度のアルカリ水溶液または中性水により現像することができ、オゾン水により容易に剥離することができ、また、スカムが残り難く、コスト及び環境負担を軽減することができるポジ型フォトレジスト及び該フォトレジストを用いたレジストパターンによる回路が形成された構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 水酸基が2個以上結合されているベンゼン核を有し、重量平均分子量が1000～20000の範囲にあるノボラック樹脂を含むポジ型フォトレジスト、並びに該ポジ型フォトレジストを用いた、レジストパターンによる回路が形成された回路が形成された構造体の製造方法であって、上記ポジ型フォトレジストを用いて基板表面にレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に露光して現像する工程と、現像されたレジストパターンを用いて回路を形成する工程と、レジスト膜を除去する工程とを含む構造体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 5 0 5 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017053

International filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-150545
Filing date: 20 May 2004 (20.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.